

DERWENT-ACC-NO: 1990-169074
DERWENT-WEEK: 199022
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stabilised agricultural chemical suspension -
comprises water-insol.
agrochemical, surfactant, water soluble bio:polymer, and
carboxyl-contg. water
soluble high polymer

PATENT-ASSIGNEE: DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD[DAII]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0264489 (October 19, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 02111703 A 000	April 24, 1990 N/A	N/A
JP 91064481 B 000	October 7, 1991 N/A	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP02111703A October 19, 1988	N/A	1988JP-0264489
JP91064481B October 19, 1988	N/A	1988JP-0264489

INT-CL_(IPC): A01N025/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP02111703A

BASIC-ABSTRACT: A water-insoluble or hardly water-soluble agricultural chemical is blended with (a) a surfactant, (b) a water-soluble biopolymer, and (c) a COOH-contg. water-soluble high polymer. The resulting blend is suspended in water to prepare a stable suspension. The surfactant (a) is to stabilise the suspension, the biopolymer (b) displays a thixotropic property, and the high polymer (c) is a self-dispersibility improving agent. The content of the

biopolymer (b) is 0.02-0.5 wt.%; and that of the high polymer is 0.05-5 wt.%.

The surfactant includes anionic surfactants such as lignin sulphonates, alkylallylsulphonates, dialkylsulphosuccinates, polyoxyethylene alkylallyl phosphates, polyoxyethylene alkylallylether sulphates, alkynaphthalenesulphonates, polyoxyethylene styrylphenylether sulphates; and nonionic surfactants such as polyoxyethylene alkylallyl ethers, polyoxyethylene styrylphenyl ethers, polyoxyethylene alkyl esters, polyoxyethylene sorbitan alkylates, polyoxyalkylene glycols, polyoxyethylene styrylphenolether polymers. The biopolymer (b) includes xanthan rubber and ramsan rubber. The high polymer (c) includes carboxymethyl cellulose, carboxymethylated starch, polyacrylic acid, maleic anhydride-styrene copolymer, maleic anhydride-isobutylene copolymer and their salts.

USE/ADVANTAGE - The suspension has excellent stability, fluidity and self-dispersibility.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

STABILISED AGRICULTURE CHEMICAL SUSPENSION COMPRISE WATER INSOLUBLE AGROCHEMICAL SURFACTANT WATER SOLUBLE BIO POLYMER CARBOXYL CONTAIN WATER SOLUBLE HIGH POLYMER

DERWENT-CLASS: A97 C03

CPI-CODES: A09-A; A12-W04; A12-W12C; C04-C02A2; C04-C02B; C04-C02D; C04-C03; C10-A09B; C12-M09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 *01*
Fragmentation Code

⑫ 公開特許公報(A)

平2-111703

⑬ Int. Cl. 5

A 01 N 25/04
25/22

識別記号

102

序内整理番号

7043-4H
7043-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)4月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 慣浴状農薬剤

⑯ 特願 昭63-264489

⑰ 出願 昭63(1988)10月19日

⑱ 発明者 片岡 裕紀 奈良県生駒郡三郷町夕陽ヶ丘7-7

⑲ 発明者 山下 登喜子 京都府京都市西京区大枝西新林町5丁目19-1

⑳ 出願人 第一工業農業株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

㉑ 代理人 弁理士 新実 錠郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

懶浴状農業剤

2. 特許請求の範囲

水不溶又は難溶性の農業原体に、これを懶浴安定化するための界面活性剤、水溶性バイオポリマー及びカルボキシル基を有する水溶性高分子を配合して、該農業原体を水中に懶浴してなるものであり、上記水溶性バイオポリマーを0.02~0.5重量%、上記水溶性高分子を0.05~5重量%含有することを特徴とする懶浴状農業剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は懶浴安定性・泡的性及び自己分散性の優れた懶浴状農業剤に関する。

従来の技術

従来、農業は粉剤、乳剤、水和剤等の剤型に製剤され、使用されている。しかし、これらは次のような欠点を有している。例えば、粉剤は散布時に飛散するため、公害の原因となる。また、乳剤は多量に有効溶剤を使用するため、大気汚染に繋がるだけでなく、省資源化にも反している。更に、水和剤は、水稀釈時に粉が飛散するため、作業者の安全性に問題がある。

そこで、これらの欠点を改善するため、懶浴状剤(フロアブル剤)が開発されている。懶浴状剤は、微細に粉碎した農業原体を界面活性剤及び水溶性高分子等を配合し、懶浴状に安定化した剤型であり、使用に際しては、乳剤と同様に水に希釈して散布でき、乳剤と同様の効果が期待できる。また、懶浴状剤は有効溶剤を殆ど含まないため、乳剤に比べ溶剤に起因する公害の問題も

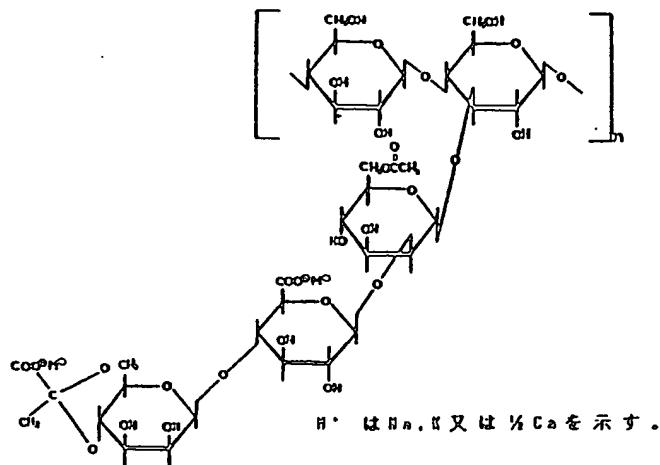
なく、更に製造、貯蔵、輸送上においても安全である等の利点を有えている。

この種の医薬では、空浴液中の原体等の安定化のために、種々の方法が試みられている。その一つに分散効果のある界面活性剤と銀鏡コロイド剤として水溶性高分子化合物を併用し、系の粘度を適当に高め、分散粒子の分離、沈降を防ぐ方法がある。

保濕コロイド剤としての水溶性高分子化合物として、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、トラガントガム、デキストリン、ゼラチン、カゼイン、ニカワ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、可溶性澱粉、ポリアクリル酸ソーダ、無水マレイン酸-ステレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体等が挙げられる。また、水溶性バイオポリマーであるキサンタンガムも保湿状態剤に使用されることとは公知である。

このような歯茎細菌状態において、長期間の

サンタンガム、ラムダンガム等の醸釀多細菌である。キサンタンガムは微生物キサントモナス(XANTHOMONAS)、キャンペストリス(CAMPYLOSTRELLUS)が、ブドウ糖を醸釀させて、その固体外に蓄積した多細胞を精製し、粉末にした天然のガム質である。キサンタンガムの构造は下記に示す通り、直鎖は2回のグルコースからなり、母鎖は2回のマンノースと1回のグルコン酸からなるものである。



安定性を得るために、前述の如き高分子化合物を多量に使用し、系の粘度を高めてやらなければならず、更に、粘度を高めた層状型凝胶剤を水に分散するには、自己分散性が要いため昆布液江を必要とする。

発明が解決しようとする課題

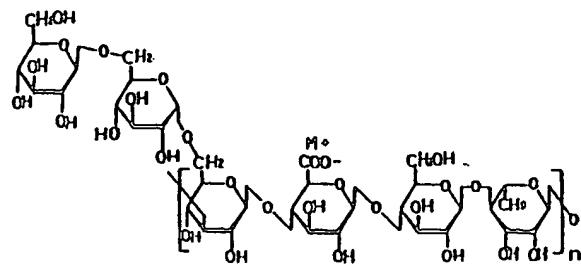
本発明は、このように、安定した製品を得るために、高分子化合物の添加量を多くしなければならず、扱い難いとされていた反応型糊状剤を改良し、懸濁安定性、流动性及び自己分散性いずれにも優れた扱い易い反応型糊状剤を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明者は、銀イオン研究の結果、銀離子安定化ならしめるための界面活性剤と、水溶性バイオポリマーを含む銀離子凝固剤に、カルボキシル基を有する水溶性高分子を配合することにより、自己分散性が著しく向上することを見い出し本発明を達成した。

本発明における水溶性バイオポリマーとは、キ

また、ラムダンガムは微生物 ALCALIGENES SPECIES, ATCC 31961 (AMERICAN TYPE CULTURE COLLECTION における登録No.) がグルコースを醸解させて、その菌体外に蓄積した多糖類を精製し、初めにした天然ガム質である。その化学構造は下記に示すように、主鎖は 2 個のグルコースと、グルクロン酸とラムノースが各 1 個、側鎖は 2 個のグルコースより構成されている。



即： $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \text{ 和 } \text{CaCl}_2$ 的示重。

上記バイオポリマーは、界面活性剤中に稍少量添加することにより、君しいチキソトロビ性を示し、懶溶安定化に効果を発揮する。その添加量は0.02~0.5重量%、特に0.02~0.1重量%であるのが好ましい。

次に本発明に用いられる界面活性剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネット、ポリオキシエチレンアルキルアリルフォスフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルサルフェート、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシエチレンスチリルフェノールエーテルポリマー等のノニオン性界面活性剤が挙げられるが、

これらに限定されるものではない。これらは單独で使用しても、2種以上混合作用してもよい。

また、本発明の自己分散性向上剤として働くカルボキシル基を有する水溶性高分子とは、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチル化デンプン、ポリアクリル酸、無水マレイン酸-ステレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体及びその塩等である。

上記カルボキシル基を有する水溶性高分子は、界面活性剤の自己分散性に効果を発揮するものであり、その添加量は0.05~5重量%、特に0.1~2重量%であるのが好ましい。

なお、本発明の組成には、防腐剤、香料、染料等を添加されてもよい。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において部及び%とあるのは、特に断りがない限り重量部及び重量%を示す。

懶溶状界面活性剤の製法A

組成 (I)	硝 貨	50%
	エチレンゴム-8	8%
界面活性剤		3%
水		39%-(x+y)%
バイオポリマー		x%
自己分散性改良剤		y%
		100%

500mlビーカーに、組成(I)の硝貨、エチレンゴリコール、界面活性剤及び水と、組成(I)100部に対して200部の0.8mmのガラスピースを入れ、ホモディスパー（日本特殊樹化製）で200rpm×1時間攪拌し、その後、組成(I)のバイオポリマーと自己分散性改良剤（カルボキシル基を有する水溶性高分子）を加え、2000rpm×1分攪拌混合した後、濾過してガラスピースを除去し、懶溶状界面活性剤を得る。

実施例1~16及び比較例1~10

組成(I)の、バイオポリマーと自己分散性改良剤（カルボキシル基を有する水溶性高分子）の

組成及び添加量を表-1に示すように変化させ、界面活性剤としてポリオキシエチレンジステレン化フェノールエーテル（EPO-13モル）を使用して、前記製法Aに従って懶溶状界面活性剤を得た。

各懶溶状界面活性剤の懶溶安定性及び自己分散性を下記の方法で試験した結果を表-1に示す。

界面活性剤の安定性評価法

25℃の栓付き試験管に懶溶状界面活性剤を20ml加え、そのまま放置し、10℃×1ヶ月及び40℃×1ヶ月の経時安定性を次の式により算出し、数字が大きいほど安定性が悪いことを示す。

$$\text{安定性} = \frac{\text{上層の透明分離液 (ml)}}{20} \times 100$$

自己分散性

100mlのメスシリンドーに5°淡水を100ml加え、懶溶状界面活性剤を1滴落とし、その自己分散性を肉眼判定する。表示は以下により行った。

- ◎：自己分散性が非常に良好
- ：自己分散性良好
- △：完全に分散せず、未分散物がシリンドーの底に到達
- ×：全く分散せず、全てが底に到達

表 - 1

		バイオポリマー	自己分散性改良剤		界面活性剤			
			粗 級	添 加 量 %	粗 級	添 加 量 %	粘 度 (cp 20°C)	自 己 分 散 性
実 験 例	1	ゴムタンガム	0.05	セロゲン5A	2.0	550	◎	0
	2		"	"	1.0	510	◎	0
	3		0.1	"	1.0	440	◎	0
	4		"	"	0.5	280	◎	1
	5		0.05	セロゲン3B	0.1	240	◎	2
	6		"	"	0.2	315	◎	0
	7		0.1	"	0.1	410	○	0
	8		"	"	0.2	590	○	0
	9	ラムタンガム	0.05	セロゲン5A	0.2	210	○	1
	10		"	"	0.5	290	○	0
比 較 例	11		0.1	"	0.1	735	○	0
	12		"	"	0.5	860	○	0
	13		0.02	セロゲン3B	0.1	270	○	0
	14		"	"	0.2	450	○	1
	15		0.05	"	0.1	480	○	0
	16		"	"	0.2	680	○	0
	1	ゴムタンガム	0.1	—	—	247	×	2
	2	"	0.2	—	—	452	×	38
	3	"	0.3	—	—	864	×	16
	4	ラムタンガム	0.02	—	—	73	◎	0
	5	"	0.05	—	—	181	○	59
	6	"	0.1	—	—	590	×	2
	7	—	—	セロゲン5A	1.0	158	○	5
	8	—	—	"	2.0	344	△	0
	9	—	—	セロゲン3B	0.1	189	○	57
	10	—	—	"	0.2	415	△	21

* セロゲン5A及び3Bは第一工業製薬のカルボキシメチルセルロースNa塩

実験例 17 ~ 30 及び比較例 11 ~ 15

組成 (1) の、バイオポリマーと自己分散性改良剤（カルボキシル基を有する水溶性高分子）の粗級及び添加量を表 - 2 に示すように変化させ、界面活性剤としてポリオキシエチレン (13.0モル) ジスチレン化フェノールエーテル サルフェート アンモニウムを使用して、前記製法 A に従って懐液状界面活性剤を得た。

各懐液状界面活性剤の懐液安定性及び自己分散性の試験結果を表 - 2 に示す。

実験例 31 ~ 40 及び比較例 16 ~ 20

組成 (1) の、バイオポリマーと自己分散性改良剤（カルボキシル基を有する水溶性高分子）の粗級及び添加量を表 - 3 に示すように変化させ、界面活性剤としてポリオキシエチレン (13.0モル) ジスチレン化フェノールエーテル フォスフェートを使用して、前記製法 A に従って懐液状界面活性剤を得た。

各懐液状界面活性剤の懐液安定性及び自己分散性の試験結果を表 - 3 に示す。

表 - 2

		バイオポリマー	自己分散性改良剤		懸濁農薬剤				
			種類	添加量%	種類	添加量%	粘度($cP_{20}^{\circ}\text{C}$)	自己分散性	
実 施 例	17	キラントンゴム	0.1	CH化スター-9 (DS=0.3) 6977998酸ナード (MW2万) ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂アンモニウム塩 (MW1万)	0.5	256	◎	2	3
	18	-	-		1.0	310	◎	1	2
	19	-	-		2.0	360	◎	1	2
	20	-	0.2		0.5	460	◎	0	0
	21	-	-		1.0	481	◎	0	0
	22	-	-		2.0	485	◎	0	0
	23	-	0.1		0.5	245	◎	1	6
	24	-	-		1.0	251	◎	1	6
	25	-	-		2.0	254	◎	1	5
	26	-	-		3.0	260	◎	1	5
比 較 例	27	-	-		0.5	241	◎	2	7
	28	-	-		1.0	245	◎	1	6
	29	-	-		2.0	245	◎	1	6
	30	-	-		3.0	249	◎	1	6
	11	キラントンゴム	0.1	CH化スター-9 (DS=0.3) 6977998酸ナード (MW2万) ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂アンモニウム塩 (MW1万)	—	241	×	2	41
	12	-	0.2		—	462	×	0	19
	13	—	—		1.0	45	◎	54	56
	14	—	—		1.0	42	◎	53	57
	15	—	—		1.0	46	◎	53	56

表 - 3

		バイオポリマー	自己分散性改良剤		懸濁農薬剤				
			種類	添加量%	種類	添加量%	粘度($cP_{20}^{\circ}\text{C}$)	自己分散性	
実 施 例	31	ラムダンゴム	0.1	セロゲン5A セロゲン3B CH化スター-9 (DS=0.3) イソブチレン-無水マレイン酸Na塩 (MW5万)	0.5	640	◎	0	0
	32	-	-		1.0	750	◎	0	0
	33	-	-		0.1	735	◎	0	0
	34	-	-		0.5	962	○	0	0
	35	-	-		0.5	655	◎	0	0
	36	-	-		1.0	669	◎	0	0
	37	-	-		2.0	704	◎	0	0
	38	-	-		0.5	665	◎	0	0
	39	-	-		1.0	684	◎	0	0
	40	-	-		2.0	702	◎	0	0
比 較 例	16	ラムダンゴム	0.1	セロゲン5A セロゲン3B CH化スター-9 (DS=0.3) イソブチレン-無水マレイン酸Na塩 (MW5万)	—	630	△	0	41
	17	-	-		1.0	168	◎	54	57
	18	-	-		0.1	206	○	56	55
	19	-	-		1.0	49	◎	54	57
	20	-	-		1.0	78	◎	55	58

発明の効果

本発明の懸濁状農薬剤は、少量の高分子化合物の添加で製造でき、流動性、自己分散性及び安定性いずれにも非常に優れた扱い易い製品となる。

特許出願人 第一工業製薬株式会社

代理人 新実健郎（外1名）